

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003428

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US
Number: 60/549,440
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

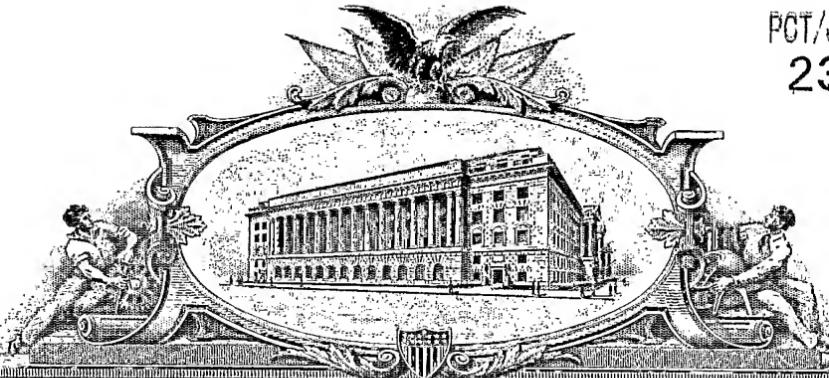
Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

23. 2. 2005


PA 1229459


THE UNITED STATES OF AMERICA**TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office****September 27, 2004**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/549,440**FILING DATE: March 03, 2004**

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**


M. K. HAWKINS
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Hisayuki MIKI		Ichihara JAPAN
Tetsuo SAKURAI		Ichihara JAPAN
Hitoshi TAKEDA		Ichihara JAPAN
Masato KOBAYAKAWA		Chiba JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

GALLIUM NITRIDE-BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR LAMINATE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- Specification
(Japanese Language) Number of Pages 13 ☐ CD(s), Number _____
- ☒ Drawing(s) Number of Sheets 6 ☐ Other (specify) _____
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☒ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE



DATE March 3, 2004

TYPED or PRINTED NAME Abraham J. Rosner

REGISTRATION NO. 33,276

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P80166

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】 明細書
【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体積層物およびその製造方法
【技術分野】

【0001】

本発明は、高出力の青色、緑色、あるいは紫外領域の光を発する発光素子の製造に有用な窒化ガリウム系化合物半導体積層物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、短波長の光を発光する発光素子用の半導体材料として、窒化物半導体材料が注目を集めている。一般に窒化物半導体は、サファイア単結晶を始めとする種々の酸化物結晶、炭化珪素単結晶およびⅢⅤ族化合物半導体単結晶等を基板として、その上に有機金属気相化学反応法（MOCVD法）や分子線エピタキシー法（MBE法）あるいは水素化物気相エピタキシー法（HVPE法）等によって積層される。

【0003】

現在、工業レベルで最も広く採用されている結晶成長方法は、基板としてサファイアやSiC、GaN、AlN等を用い、その上に有機金属気相化学反応法（MOCVD法）を用いて作製する方法で、前述の基板を設置した反応管内にⅢ族の有機金属化合物とⅤ族の原料ガスを、温度700℃～1200℃程度の領域でn型層、発光層およびp型層を成長させる。

【0004】

各半導体層の成長後、基板もしくはn型層に負極を形成し、p型層に正極を形成することによって発光素子を得ることが出来る。

【0005】

従来の発光層は、発光波長を調整するために組成を調整したInGaNを用い、これをInGaNよりバンドギャップの高い層で挟むダブルヘテロ構造や、量子井戸効果を使う多重量子井戸構造が使われている。

【0006】

多重量子井戸構造の発光層を有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、井戸層の膜厚を2～3nmとすると、良好な出力が得られる。しかし、駆動電圧が高いという問題点があった。反対に、井戸層の膜厚を2nm以下などとすると、駆動電圧は低下するが、良好な出力が得られない。

【0007】

また、次のような発光層をドット状に形成した量子ドット構造が提案されている。

例えば、特開平10-79501号公報および特開平11-354839号公報等には、量子ドット構造の発光層を含む発光素子が開示され、量子ドット構造はアンチサーファクタント効果によって形成されている。しかし、ここで提案された量子ドット構造では、電流を流す面積に対して発光体（ドット）が覆う面積が小さすぎるため、一つ一つの発光体の発光効率が向上したとしても、全体としては流した電流に対しての発光出力は低下するという問題点がある。なお、これらの公報ではドットが覆う面積は規定されていないが、明細書中に記載されたドットのサイズと密度の好適値から計算すると、ドットで覆われる面積よりも隙間の面積の方がはるかに大きい。

【0008】

さらに、量子ドット構造よりも発光体サイズの大きい量子箱構造も提案されている。

例えば特開2001-68733号公報は、Inを含む量子箱構造を開示し、一旦形成した量子井戸構造を、水素中でアニールすることにより井戸層の昇華を引き起こし、量子箱構造としている。各発光体のサイズは $0.5\text{ nm} \leq \text{高さ} \leq 50\text{ nm}$ 、 $0.5\text{ nm} \leq \text{幅} \leq 200\text{ nm}$ が好ましいとされ、実施例では高さ6nm×幅40nmで作製している。発光体の密度は規定されていないが、掲載された図面からは、発光体で覆われる面積は隙間の面積と同等か隙間の方が大きい。

【0009】

要するにこれらの技術では、量子ドットあるいは量子箱の形成されていない領域では、ドットあるいは箱は全く形成されていない構造とされている。また、量子箱あるいはドットで覆われた面積は非常に小さく、その隙間領域の面積の方が広い。

【0010】

このような、発光体であるドットあるいは箱の覆う面積が小さく、ドットあるいは箱の覆わない領域で発光体が形成されていないという構造では、駆動電圧低下の効果は見られるものの、同時に発光出力の低下を招くという問題点があり、実際には使用に耐えない。

【0011】

さらに、特開2001-68733号公報では、通常量子井戸構造を形成後、水素中でアニールして貫通転位上のInGaN結晶を分解させて量子箱構造を形成している。しかし、量子井戸構造を水素中でアニールすることは、残って量子箱構造となるべき部分でもIn抜けを誘発し、発光波長を短波長化させるという不具合を生じる。

【0012】

【特許文献1】特開平10-79501号公報

【特許文献2】特開平11-354839号公報

【特許文献3】特開2001-68733号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、良好な発光出力を保ったまま駆動電圧を低下させた窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造に有用な窒化ガリウム系化合物半導体積層物を提供することである。

【0014】

また、本発明の別の目的は、発生する光の短波長化を誘発しないような発光層の形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、以下の発明を提供する。

(1) 基板上にn型層、発光層およびp型層を有し、該発光層が交互に井戸層と障壁層で積層された多重量子構造であり、かつ、該発光層がn型層とp型層で挟まれて配置された窒化ガリウム系化合物半導体積層物において、該井戸層が厚膜部および薄膜部からなり、該障壁層がドーパントを含むことを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0016】

(2) 井戸層がInを含むことを特徴とする上記1項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0017】

(3) 井戸層の上面にInを含まない薄層が存在することを特徴とする上記2項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0018】

(4) ドーパントが、C、Si、Ge、Sn、Pb、O、S、Se、Te、Po、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raの群から選ばれた少なくとも1種類であることを特徴とする上記1～3項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0019】

(5) ドーパントの濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする上記1～4項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0020】

(6) 厚膜部の厚さが1.5 nm～5 nmであることを特徴とする上記1～5項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0021】

(7) 厚膜部の積層物断面での幅が10 nm以上(数平均値)であることを特徴とする上

記1～6項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0022】

(8) 薄膜部の厚さが1.5 nm未満であることを特徴とする上記1～7項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0023】

(9) 薄膜部の積層物断面での幅が100 nm以下(数平均値)であることを特徴とする上記1～8項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0024】

(10) 厚膜部と薄膜部の膜厚の差が1 nm～3 nmであることを特徴とする上記1～9項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0025】

(11) 積層物断面での厚膜部の幅の合計が井戸層全体の幅の30%以上であることを特徴とする上記1～10項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0026】

(12) 多重量子井戸構造が3～10回積層された構造であることを特徴とする上記1～11項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0027】

(13) 障壁層がGa₂N、AlGa₂Nおよび井戸層を形成するInGa₂NよりもIn比率の小さいInGa₂Nから選ばれた窒化ガリウム系化合物半導体であることを特徴とする上記1～12項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0028】

(14) 障壁層がGa₂Nであることを特徴とする上記13項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0029】

(15) 障壁層の膜厚が7 nm～50 nmであることを特徴とする上記1～14項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0030】

(16) 障壁層の膜厚が14 nm以上であることを特徴とする上記15項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物。

【0031】

(17) 上記1～16項のいずれか一項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物のn型層に負極を、p型層に正極をそれぞれ設けたことを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【0032】

(18) 素子構造がフリップチップタイプであることを特徴とする上記17項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【0033】

(19) 正極の構造が反射型であることを特徴とする上記18項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【0034】

(20) 基板上にn型層、発光層およびp型層を有し、該発光層が交互に井戸層と障壁層で積層された多重量子構造であり、かつ、該発光層がn型層とp型層で挟まれて配置された窒化ガリウム系化合物半導体積層物の製造方法において、障壁層にドーパントをドーピングして井戸層に厚膜部と薄膜部を形成させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体積層物の製造方法。

【0035】

(21) ドーパントの濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする上記20項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体積層物の製造方法。

【発明の効果】

【0036】

発光層を形成する多重量子構造の障壁層がドーパントを含み、井戸層が厚膜部および薄膜部からなることを骨子とする本発明によれば、良好な出力を保ったまま駆動電圧を低下させた窒化ガリウム系化合物半導体発光素子が得られる。

【0037】

また、障壁層にドーパントをドーピングさせることにより井戸層の厚膜部および薄膜部を形成することによって、井戸層から発生する光の短波長化を防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

窒化ガリウム系化合物半導体発光素子のn型層、発光層およびp型層を構成する窒化ガリウム系化合物半導体として、一般式 $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq x+y < 1$) で表わされる各種組成の半導体が周知であり、本発明におけるn型層、発光層およびp型層を構成する窒化ガリウム系化合物半導体としても、一般式 $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq x+y < 1$) で表わされる各種組成の半導体を何ら制限なく用いることができる。

【0039】

基板には、サファイア、SiCなどを用いることができるほか、GaP、GaAs、Si、ZnO、GaNなど従来公知の基板を何ら制限なく用いることができる。

【0040】

GaN基板を除いて、原理的には窒化ガリウム系化合物とは格子整合しないこれらの基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を積層するために、特許第3026087号公報や特開平4-297023号公報に開示されている低温バッファ法や特開2003-243302号公報などに開示されているSeeding Process (SP) 法と呼ばれる格子不整合結晶エピタキシャル成長技術を用いることができる。特に、GaN系結晶を作製することが可能な程度的高温でAlN結晶膜を作製するSP法は、生産性の向上などの観点で優れた格子不整合結晶エピタキシャル成長技術である。

【0041】

低温バッファやSP法などの格子不整合結晶エピタキシャル成長技術を用いた場合、その上に積層する下地としての窒化ガリウム系化合物半導体は、アンドープかもしくは $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の低ドーピングのGaNであることが望ましい。下地層の膜厚は、1~20 μm であることが望ましく、5~15 μm であることが更に好適である。

【0042】

本発明において発光層を形成する量子井戸構造の井戸層はその上面および下面に凹凸を形成する厚膜部および薄膜部からなっている。本発明における「厚膜部」とは、その厚さが井戸層の最大厚さの1/2以上の部分を意味し、「薄膜部」とは井戸層の最大厚さの1/2未満の部分の意味する。

【0043】

厚膜部と薄膜部の判定および測定は、窒化ガリウム系化合物半導体の断面TEM写真によってできる。例えば、500, 000倍から2, 000, 000倍のTEM写真で断面を観察すると、薄膜部と厚膜部の幅と膜厚を測定することができる。実施例1によって作製した試料の2, 000, 000倍の断面TEM写真を図1に示す。図中、1が井戸層で、A、BおよびCが薄膜部である。倍率を考慮して厚膜部および薄膜部の幅と膜厚を算出することができる。また、図2は倍率500, 000倍の断面TEM写真であり、図中、1が井戸層で、D、E、FおよびGが薄膜部である。倍率を考慮してその幅と膜厚を算出することができる。

【0044】

厚膜部あるいは薄膜部の厚さ、幅の測定は、断面TEM写真の複数箇所、例えば隣り合わせから10 μm の間隔で10箇所観察し、数平均した値である。

【0045】

厚膜部の厚みは、1.5 nmから5 nm程度であることが望ましい。厚膜部を、この範囲以外の厚みとすると、発光出力の低下を招く。更に望ましくは、1.5 nmから3 nm

の領域が好適である。また、厚膜部の幅は10～5000 nmであることが望ましい。更に、100～1000 nmが好適である。

【0046】

厚膜部の比率は井戸層全体に対して30～90%であることが好ましく、駆動電圧の低減と出力の維持の両方を実現できる。更に好ましくは、厚膜部で覆われた領域の方が薄膜部で覆われた領域よりも大きい、つまり、厚膜部の比率が全体に対して50%以上である。この厚膜部および薄膜部の比率も、断面TEM写真から求めた幅の測定値に基づいて算出できる。

【0047】

薄膜部の幅は、1～100 nmが好ましい。さらに好ましくは5～50 nmが好適である。

この厚膜部と薄膜部の膜厚の差は1～3 nm程度が好ましい。薄膜部の膜厚としては1.5 nm未満が好ましい。

【0048】

薄膜部は膜厚が0である領域、即ち井戸層が全くない領域を含んでも良いが、発光出力低下の原因になるので、その領域は少ない方がよい。井戸層全体に対して30%以下が好ましく、20%以下がさらに好ましく、10%以下だと特に好ましい。この比率は断面TEM写真における幅の測定値に基づいて算出できる。

【0049】

井戸層における厚膜部および薄膜部は、障壁層にドーパントをドーピングすることによって形成することが好ましい。ドーパント元素としては、C、Si、Ge、Sn、Pb、O、S、Se、Te、Po、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどが挙げられる。中でもSiやGeが好ましく、Siがもっとも好ましい。

【0050】

ドーパントの濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ～ $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ が好ましい。 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 未満では井戸層は均一な厚さとなり、厚膜部および薄膜部を形成することが困難である。 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超えると井戸層が発光しなくなる。更に好ましくは、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ～ $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、理想的に井戸層の膜厚の分布を制御することができ、井戸層の直流抵抗を下げることもできる。特に好ましくは、 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ～ $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0051】

障壁層は複数の層が積層された構造でもよいが、その場合、井戸層に接する層がドーパントを含有していることが好ましい。その厚さは少なくとも2.5 nm以上あることが好ましく、さらに好ましくは5 nm以上であり、特に好ましくは7.5 nm以上である。井戸層に接するドーパント含有障壁層の厚さが5 Å未満では井戸層に厚膜部および薄膜部を形成することが困難である。

【0052】

上記のような条件下で障壁層形成した場合、井戸層は下面および上面に凹凸が生じている構造となる。そして障壁層にドーピングした効果と相俟って、強い発光強度を得ることができ、駆動電圧をさらに低くすることができる。また、エージングによる劣化の抑制の効果もある。

【0053】

障壁層の膜厚は、7 nm以上であることが好ましく、さらに好ましくは14 nm以上である。障壁層の膜厚が薄いと、井戸層における厚膜部および薄膜部の形成を阻害し、発光効率の低下やエージング特性の低下を引き起こす。また、膜厚が厚すぎることは、駆動電圧の上昇や発光の低下を引き起こす。このため、障壁層の膜厚は50 nm以下であることが好ましい。

【0054】

多重量子井戸構造における積層の回数は3回から10回程度が好ましく、3回から6回程度がさらに好ましい。全ての井戸層が厚膜部と薄膜部を備えている必要はなく、また、

厚膜部および薄膜部それぞれの寸法や面積比などを各層によって変化させても良い。

【0055】

井戸層はInを含む窒化ガリウム系化合物半導体であることが好ましい。Inを含む窒化ガリウム系化合物半導体は、厚膜部および薄膜部を有する構造となりやすい結晶系であり、また、青色の波長領域の発光を強い強度で発光することができる。

【0056】

井戸層がInを含む窒化ガリウム系化合物半導体である場合、井戸層の表面にInを含まない薄層を設けることが好ましい。井戸層中のInの分解昇華を抑制し、発光波長の安定制御が可能となり、好適である。

【0057】

障壁層は、GaNやAlGaNのほか、井戸層を構成するInGaNよりもIn比率の小さいInGaNで形成することができる。中でも、GaNが好適である。

【0058】

n型層は通常 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の厚さで、負極を形成するためのnコンタクト層と発光層よりもバンドギャップが大きく発光層に接しているnクラッド層からなる。nコンタクト層とnクラッド層は兼ねてもよい。nコンタクト層としてはSiまたはGeを高濃度にドーピングすることが好ましい。これらのドーパントをドーピングして形成したn型層は、キャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度に調整されていることが好適である。

【0059】

nクラッド層は、AlGaN、GaN、InGaNなどで形成することが可能であるが、InGaNとする場合には発光層のInGaNのバンドギャップよりも大きい組成とすることが望ましいことは言うまでもない。nクラッド層のキャリア濃度は、nコンタクト層と同じでも良いし、大きくても小さくても良い。その上に形成される発光層の結晶性をよくするために、成長速度、成長温度、成長圧力、ドーピング量などの成長条件を適宜調節して、平坦性の高い表面とすることが好ましい。

【0060】

またnクラッド層は、組成や格子定数の異なる層を、交互に複数回積層して形成しても良い。その際、積層する層によって組成のほか、ドーパントの量や膜厚などを変化させても良い。

【0061】

p型層は通常 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さで、発光層に接しているpクラッド層と正極を形成するためのpコンタクト層からなる。pクラッド層とpコンタクト層は兼ねることができる。pクラッド層は、GaN、AlGaNなどを用いて形成し、pドーパントとしてMgをドーピングする。電子のオーバーフローを防ぐため、発光層の材料よりも大きなバンドギャップを有する材料で形成することが望ましい。また、効率的に発光層にキャリアを注入できるように、高キャリア濃度の層として形成することが望ましい。

【0062】

pクラッド層に関しても、組成や格子定数の異なる層を、交互に複数回積層して形成しても良い。その際、積層する層によって組成のほか、ドーパントの量や膜厚などを変化させても良い。

【0063】

pコンタクト層は、GaN、AlGaN、InGaNなどを用いることができ、不純物としてMgをドーピングする。Mgをドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体は、通常反応炉から取り出したままでは高抵抗であるが、アニール処理、電子線照射処理、マイクロ波照射処理など、活性化の処理を施すことでp伝導性を示すとされている。

【0064】

また、pコンタクト層としてp型不純物をドーピングした燐化ホウ素を用いることもできる。p型不純物をドーピングした燐化ホウ素は、上記のようなp型化のための処理を一切行わなくてもp導電性を示す。

【0065】

これらのn型層、発光層およびp型層を構成する窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法は特に限定されず、MBE、MOCVD、HVPEなどの周知の方法を周知の条件で用いることができる。中でも、MOCVD法が好ましい。

【0066】

原料には、窒素源としてアンモニア、ヒドラジン、アジ化物などを用いることができる。また、III族有機金属としてトリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルガリウム(TEGa)、トリメチルインジウム(TMIn)、トリメチルアルミニウム(TMAI)などを用いることができる。また、ドーパント源としてシラン、ジシラン、ゲルマン、有機ゲルマニウム原料、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)、その他有機金属類や水素化物などを用いることができる。キャリアガスには窒素および水素を使用できる。

【0067】

Inを含む井戸層の成長は、基板温度を650～900℃の範囲で行なうことが望ましい。それ以下の温度では結晶性の良い井戸層が得られないし、それ以上の温度では井戸層に取り込まれるInの量が少なくなり、意図する波長を発光する素子を作製することができないことがある。

【0068】

前述した如く、Inを含む井戸層の場合は井戸層の表面にInを含まない薄層を設けることが好ましいが、その場合は、Inを含む窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、同じ基板温度でIn源のみ供給を停止して、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させればよい。

【0069】

障壁層の成長は、井戸層の成長よりも高い基板温度で行なうことが好ましい。その温度領域は、700～1000℃程度が好適であり、かつ、井戸層を成長させる温度をT1、障壁層を成長する温度をT2とすると、 $T1 \leq T2$ である。

【0070】

T1からT2への昇温速度は、1～100℃/分程度が望ましい。更に望ましくは、5～50℃/分程度である。また、T1からT2への昇温に要する時間は30秒から10分程度が望ましい。更に望ましくは、1分から5分程度である。

【0071】

障壁層の成長は、成長温度の異なる複数のステップで構成しても良い。つまり、厚膜部と薄膜部からなる井戸層上にT2の温度で障壁層を所定の膜厚で積層した後、成長温度をT3として更に障壁層を積層しても良い。T3がT2よりも低い温度であると、エージングによる特性の劣化などを抑える効果を付与することができて、より好適である。T3はT1と同じ温度であっても良い。

【0072】

負極は、各種組成および構造の負極が周知であり、これら周知の負極を何ら制限なく用いることができる。nコンタクト層と接する負極用のコンタクト材料としては、Al、Ti、Ni、Auなどのほか、Cr、W、Vなどを用いることができる。負極全体を多層構造としてボンディング性を付与することができることは言うまでもない。

【0073】

正極も、各種組成および構造の正極が周知であり、これら周知の正極を何ら制限なく用いることができる。

【0074】

透光性の正極材料としては、Pt、Pd、Au、Cr、Ni、Cu、Coなどを含んでも良い。また、その一部が酸化されている構造とすることで、透光性が向上することが知られている。反射型の正極材料としては、上記の材料の他に、Rh、Ag、Alなどを用いることができる。

【0075】

これらの正極は、スパッタリングや真空蒸着などの方法で形成することができる。特にスパッタリングを用いると、スパッタリングの条件を適切に制御することで、電極膜を形成した後にアニール処理を施さなくともオーミック接触を得ることができ、好適である。

【0076】

発光素子の構造としては、反射型の正極を備えたフリップチップ型の素子としても良いし、透光性の正極や格子型、櫛型の正極を備えたフェイスアップ型の素子としても良い。

【0077】

厚膜部と薄膜部を有する本発明の発光層では、厚膜部から薄膜部に変わる境界領域で、材料の異なる井戸層と障壁層との界面が基板面に対して斜めになるので、基板面に対して垂直方向への光の取出し量が増大し、特に、反射電極を備えたフリップチップ型の素子構造とすることにより、発光強度が一層増大する。

【実施例】

【0078】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0079】

(実施例1)

図3は本実施例で作製した半導体発光素子用の窒化ガリウム系化合物半導体積層物の模式図である(但し、発光層の井戸層と障壁層は簡略化している)。図3に示すとおり、c面を有するサファイア基板上に、格子不整合結晶のエピタキシャル成長方法によってAlNからなるSP層を積層し、その上に基板側から順に、厚さ2 μ mのアンドープGaN下地層、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度を持つ厚さ2 μ mの高SiドープGaNコンタクト層、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度を持つ厚さ12.5nmのIn_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層、6層の厚さ16nmの $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のSiをドープしたGaN障壁層と5層の厚さ2.5nmのノンドープのIn_{0.2}Ga_{0.8}Nおよび0から0.5nmの膜厚を持つGaNの薄層で構成される井戸層とからなる多重量子井戸構造の発光層、厚さ10nmのMgドープのp型Al_{0.07}Ga_{0.93}Nクラッド層、 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の正孔濃度を持つ厚さ0.1 μ mのMgドープGaNコンタクト層を順に積層した構造である。

【0080】

上記の窒化ガリウム系化合物半導体積層物の作製は、MOCVD法を用いて以下の手順で行った。

【0081】

先ず、サファイア基板を、誘導加熱式ヒータでカーボン製のサセプタを加熱する形式の多数枚の基板を処理できるステンレス製の反応炉の中に導入した。サセプタは、それ自体が回転する機構を持ち、基板を自転させる機構を持つ。サファイア基板は、窒素ガス置換されたグローブボックスの中で、加熱用のカーボン製サセプタ上に載置した。試料を導入後、窒素ガスを流通して反応炉内をパージした。

【0082】

窒素ガスを8分間に渡って流通した後、誘導加熱式ヒータを作動させ、10分をかけて基板温度を600℃に昇温し、同時に炉内の圧力を150mbar(15kPa)とした。基板温度を600℃に保ったまま、水素ガスと窒素ガスを流通させながら2分間放置して、基板表面のサーマルクリーニングを行なった。

【0083】

サーマルクリーニングの終了後、窒素キャリアガスのバルブを閉とし、反応炉内へのガスの供給を水素のみとした。

【0084】

キャリアガスの切り替え後、基板の温度を1180℃に昇温させた。1180℃で温度が安定したのを確認した後、TMAIの配管のバルブを切り替え、TMAIの蒸気を含む気体を反応炉内へ供給して、これを反応炉の内壁に着いた付着物の分解により生じるN原子と反応させて、サファイア基板上にAlNを付着させる処理を開始した。

【0085】

8分30秒間の処理の後、TMAIの配管のバルブを切り替え、TMAIの蒸気を含む気体を反応炉内へ供給を停止した。そのままの状態に4分待機し、炉内に残ったTMAI蒸気が完全に排出されるのを待った。続いて、アンモニアガスの配管のバルブを切り替え、炉内にアンモニアガスの供給を開始した。

【0086】

4分の後、アンモニアの流通を続けながら、サセプタの温度を1040℃に降温した。サセプタ温度の降温中、TMGaの配管の流量調整器の流量を調節した。

【0087】

サセプタの温度が1040℃になったのを確認した後、温度の安定を待ち、その後TMGaのバルブを切り替えてTMGaの炉内への供給を開始し、アンドープのGaNの成長を開始し、約1時間に渡って上記のGaN層の成長を行った。

【0088】

このようにして、2 μ mの膜厚を有するアンドープGaN下地層を形成した。

更に、このアンドープGaN下地層上に高Siドープのn型GaN層を成長した。アンドープGaN下地層の成長後、1分間に渡ってTMGaの炉内への供給を停止した。その間、SiH₄の流通量を調節した。流通させる量は事前に検討しており、高SiドープGaN層の電子濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。アンモニアはそのままの流量で炉内へ供給し続けた。また、1分間の停止の間に、サセプタの温度を1040℃から1060℃へ変化させた。

【0089】

1分間の停止の後、TMGaとSiH₄の供給を開始し、1時間に渡って成長を行った。この操作により、2 μ mの膜厚を有する高SiドープGaNコンタクト層を形成した。

【0090】

高SiドープGaNコンタクト層を成長した後、TMGaとSiH₄のバルブを切り替えて、これらの原料の炉内への供給を停止した。アンモニアはそのまま流通させながら、バルブを切り替えてキャリアガスを水素から窒素へ切り替えた。その後、基板の温度を1060℃から730℃へ低下させた。

【0091】

炉内の温度の変更を待つ間に、SiH₄の供給量を変更した。流通させる量は事前に検討しており、SiドープInGaNクラッド層の電子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。アンモニアはそのままの流量で炉内へ供給し続けた。

【0092】

その後、炉内の状態が安定するのを待って、TMInとTEGaとSiH₄のバルブを同時に切り替え、これらの原料の炉内への供給を開始した。所定の時間だけ供給を継続し、12.5nmの膜厚を有するSiドープIn_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層を形成した。その後、TMIn、TEGaおよびSiH₄のバルブを切り替え、これらの原料の供給を停止した。

【0093】

SiドープIn_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層の成長終了後、サセプタの温度を930℃に昇温した。温度が安定したのち、基板温度や炉内の圧力、アンモニアガスおよびキャリアガスの流量や種類はそのまま、TEGaとSiH₄のバルブを切り替えてTEGaとSiH₄の炉内への供給を行った。そのままサセプタ温度930℃にて、規定の時間の成長を行った。続いてサセプタ温度を調節し、730℃にてTEGaとSiH₄の供給を行って成長を行った後、再びバルブを切り替えてTEGaとSiH₄の供給を停止してGaN障壁層の成長を終了した。これにより、総膜厚が16nmの膜厚を成すGaN障壁層を形成した。

【0094】

GaN障壁層の成長終了後、30秒間に渡ってTEGaの供給を停止したのち、基板温度や炉内の圧力、アンモニアガスおよびキャリアガスの流量や種類はそのまま、TEG

aとTMInのバルブを切り替えてTEGaとTMInの炉内への供給を行なった。あらかじめ決めた時間の間TEGaとTMInの供給を行なった後、再びバルブを切り替えてTMInの供給を停止して $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層の成長を終了した。この時点では、2.5 nmの膜厚を成す $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層が形成された。

【0095】

$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層の成長終了後、所定の時間TEGaと SiH_4 の炉内への供給を続け、InGaN層上にIn抜けを抑えるためのSiをドーピングしたGaNからなる薄層を形成し、TEGaと SiH_4 の供給を停止した。

【0096】

このような手順を5回繰り返し、5層のSiドーピングGaN障壁層と5層の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 井戸層を形成し、最後に再びSiドーピングGaN障壁層を形成して多重量子井戸構造の発光層とした。

【0097】

このSiドーピングGaN障壁層で終了する発光層上に、Mgドーピングのp型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層を形成した。

【0098】

TEGaと SiH_4 の供給を停止して、SiドーピングGaN障壁層の成長が終了した後、基板の温度を 1020°C へ昇温し、キャリアガスの種類を水素に切り替え、炉内の圧力を150 mbar (15 kPa)に変更した。炉内の圧力が安定するのを待って、TMGaとTMAIと Cp_2Mg のバルブを切り替え、これらの原料の炉内への供給を開始した。その後、約3分間に渡って成長を行ったあと、TEGaとTMAIの供給を停止し、Mgドーピングのp型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層の成長を停止した。これにより、10 nmの膜厚を有するMgドーピングのp型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層を形成した。

【0099】

このMgドーピングのp型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層上に、Mgドーピングのp-GaNコンタクト層を形成した。

【0100】

TMGaとTMAIと Cp_2Mg の供給を停止して、Mgドーピングの $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層の成長が終了した後、炉内の圧力を200 mbar (20 kPa)に変更した。炉内の圧力が安定するのを待って、TMGaと Cp_2Mg のバルブを切り替え、これらの原料の炉内への供給を開始した。 Cp_2Mg を流通させる量は事前に検討しており、MgドーピングGaNコンタクト層の正孔濃度が $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となるように調整した。その後、約4分間に渡って成長を行ったあと、TMGaと Cp_2Mg の供給を停止し、MgドーピングのGaN層の成長を停止した。これにより、0.1 μm の膜厚を成すMgドーピングGaNコンタクト層が形成された。

【0101】

MgドーピングGaNコンタクト層の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板の温度を室温まで20分をかけて降温した。降温中は、反応炉内の雰囲気窒素のみから構成した。その後、基板温度が室温まで降温したのを確認して、作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物を大気中に取り出した。

【0102】

以上のような手順により、半導体発光素子用の窒化ガリウム系化合物半導体積層物を作製した。ここでMgドーピングGaN層は、p型キャリアを活性化するためのアニール処理を行なわなくてもp型を示した。

【0103】

次いで、上記の窒化ガリウム系化合物半導体積層物を用いて半導体発光素子の一種である発光ダイオードを作製した。

作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物のp-GaNコンタクト層の表面上に、公知のフォトリソグラフィによって、コンタクト層側から順にPt、RhおよびAuを積層した構造を持つ反射性の正極を作製した。

【0104】

更にその後窒化ガリウム系化合物半導体積層物にドライエッチングを行ない、高Siドープの n -Ga_{0.9}Nコンタクト層の負極形成部分を露出させ、露出した部分にコンタクト層側から順にTiおよびAlを積層して負極を作製した。これらの作業により、図4に示すような形状を持つ電極を作製した。

【0105】

このようにして正極および負極を形成した窒化ガリウム系化合物半導体積層物について、サファイア基板の裏面を研削、研磨してミラー状の面とした。その後、該窒化ガリウム系化合物半導体積層物を350 μ m角の正方形のチップに切断し、電極が下になるようにサブマウント上に配置してチップとした。更にそのチップをリードフレーム上に載置し、金線でリードフレームへ結線して発光素子とした。

【0106】

上記のようにして作製した発光ダイオードの正極および負極間に順方向電流を流したところ、電流20mAにおける順方向電圧は3.0Vであった。また、発光波長は455nmであり、発光出力は10mWを示した。このような発光ダイオードの特性は、作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物のほぼ全面から作製された発光ダイオードについて、ばらつきなく得られた。

【0107】

また、このようにして作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物を断面TEMにて観察した写真の一例が図1および図2であり、図1は倍率が2,000,000倍、図2は倍率が500,000倍である。

【0108】

井戸層は厚膜部と薄膜部から構成されていることがわかる。

観察された厚膜部は、厚み2.5nm、幅が50nmなどであった。また同様に、観察された薄膜部は5nm程度の幅であり、その部分の膜厚が1nm以下などであった。

【0109】

障壁層は16nmの膜厚があった。障壁層は井戸層の薄膜部と厚膜部との膜厚の差を完全に埋めていた。

【0110】

(比較例1)

本比較例では、実施例1と発光層を除いて同じ構造の窒化ガリウム系化合物半導体積層物を作製した。発光層は、障壁層にSiをドーブせず、膜厚の均一な井戸層と障壁層を積層した構造である点だけが実施例1と異なる。

【0111】

InGa_{0.9}Nクラッド層までの作製手順は、実施例1と同じである。

SiドープIn_{0.2}Ga_{0.8}Nクラッド層の成長終了後、サセプタの温度を930℃に昇温した。温度が安定したのち、基板温度や炉内の圧力、キャリアガスの流量や種類はそのまま、TEGaのバルブを切り替えて、炉内への供給を行った。そのままサセプタ温度930℃にて、所定の時間の成長を行った。続いてサセプタ温度を調節し、730℃にてTEGaの供給を行って成長を行った後、再びバルブを切り替えてTEGaの供給を停止してGa_{0.9}N障壁層の成長を終了した。これにより、総膜厚が16nmの膜厚を成すアンドープGa_{0.9}N障壁層を形成した。

【0112】

アンドープGa_{0.9}N障壁層の成長終了後、30秒間に渡ってTEGaの供給を停止したのち、基板温度や炉内の圧力、キャリアガスの流量や種類はそのまま、TEGaとTMInのバルブを切り替えてTEGaとTMInの炉内への供給を行った。あらかじめ決めた時間の間TEGaとTMInの供給を行った後、再びバルブを切り替えてTEGaとTMInの供給を停止してIn_{0.2}Ga_{0.8}N層の成長を終了した。この時点では、2.5nmの膜厚を成すIn_{0.2}Ga_{0.8}N層が形成された。

In_{0.2}Ga_{0.8}N層の成長終了後、所定の時間TEGaの炉内への供給を行ない、In

GaN層上にIn抜けを抑えるためのGaN薄層を形成した。

【0113】

このような手順を5回繰り返し、5層のアンドープGaN障壁層と5層の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ の井戸層で構成される層を形成した後、最後に再びアンドープGaN障壁層を形成して多重量子井戸構造の発光層とした。

【0114】

これ以降の、Mgドープのp型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層、およびMgドープのp型GaN層の形成手順は、やはり実施例1と同じとした。

【0115】

この窒化ガリウム系化合物半導体積層物を用いて、実施例1と同様に発光ダイオードを作製して評価した。その結果、電流20mAにおける順方向電圧は3.9Vであった。また、発光波長は455nmであり、発光出力は8.5mWを示した。

【0116】

この窒化ガリウム系化合物半導体積層物を断面TEMにて観察した写真の一例を図5および図6に示す。図5は倍率が2,000,000倍であり、図6は倍率が500,000倍である。これらの図から井戸層の膜厚は2.5nm程度と一定で、位置による膜厚の変動はなかった。

【0117】

(実施例2)

本実施例の窒化ガリウム系化合物半導体積層物の作製手順については、次の点を除いて実施例1と同一である。即ち、障壁層および井戸層上のGaN薄層の成長工程において、TEGaと共に GeH_4 を供給し、障壁層および井戸層上のGaN薄層をGeドープのGaN層とした。Geドープ濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になるように GeH_4 の供給量を調節した。

【0118】

得られた窒化ガリウム系化合物半導体積層物に実施例1と同様に正極および負極を設けたが、正極の構造はp-GaNコンタクト層の表面から順にAuおよびNiOを積層した透明電極とその上に順にTi、Au、AlおよびAuを積層したパッド電極からなる構造とした。

【0119】

この発光ダイオードを実施例1と同様に性能を評価したところ、電流20mAにおける順方向電圧は3.0Vであり、発光波長は455nmであり、発光出力は5mWを示した。このような発光ダイオードの特性は、作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物のほぼ全面から作製された発光ダイオードについて、ばらつきなく得られた。また、断面TEM写真で観察した結果、井戸層は厚膜部と薄膜部から構成されていた。

【0120】

(比較例2)

本比較例では、比較例1で作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物を用いて、実施例2と同じ電極構造を有する発光ダイオードを作製した。

【0121】

実施例1と同様に性能を評価したところ、電流20mAにおける順方向電圧は3.9Vであり、発光波長は455nmであり、発光出力は5mWを示した。

【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明の窒化ガリウム系化合物半導体積層物を用いて得られる発光素子は、良好な発光出力を保ったまま、駆動電圧が低下するので、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【0123】

【図1】実施例1で作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物の断面TEM写真の一例である。

【図2】実施例1で作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物の断面TEM写真の別の一例である。

【図3】実施例1で作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物の断面を示した模式図である。

【図4】実施例1で作製した発光ダイオードの電極構造を示した模式図である。

【図5】比較例1で作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物の断面TEM写真の一例である。

【図6】比較例1で作製した窒化ガリウム系化合物半導体積層物の断面TEM写真の別の一例である。

【符号の説明】

【0124】

1…井戸層

2…障壁層

3…nクラッド層

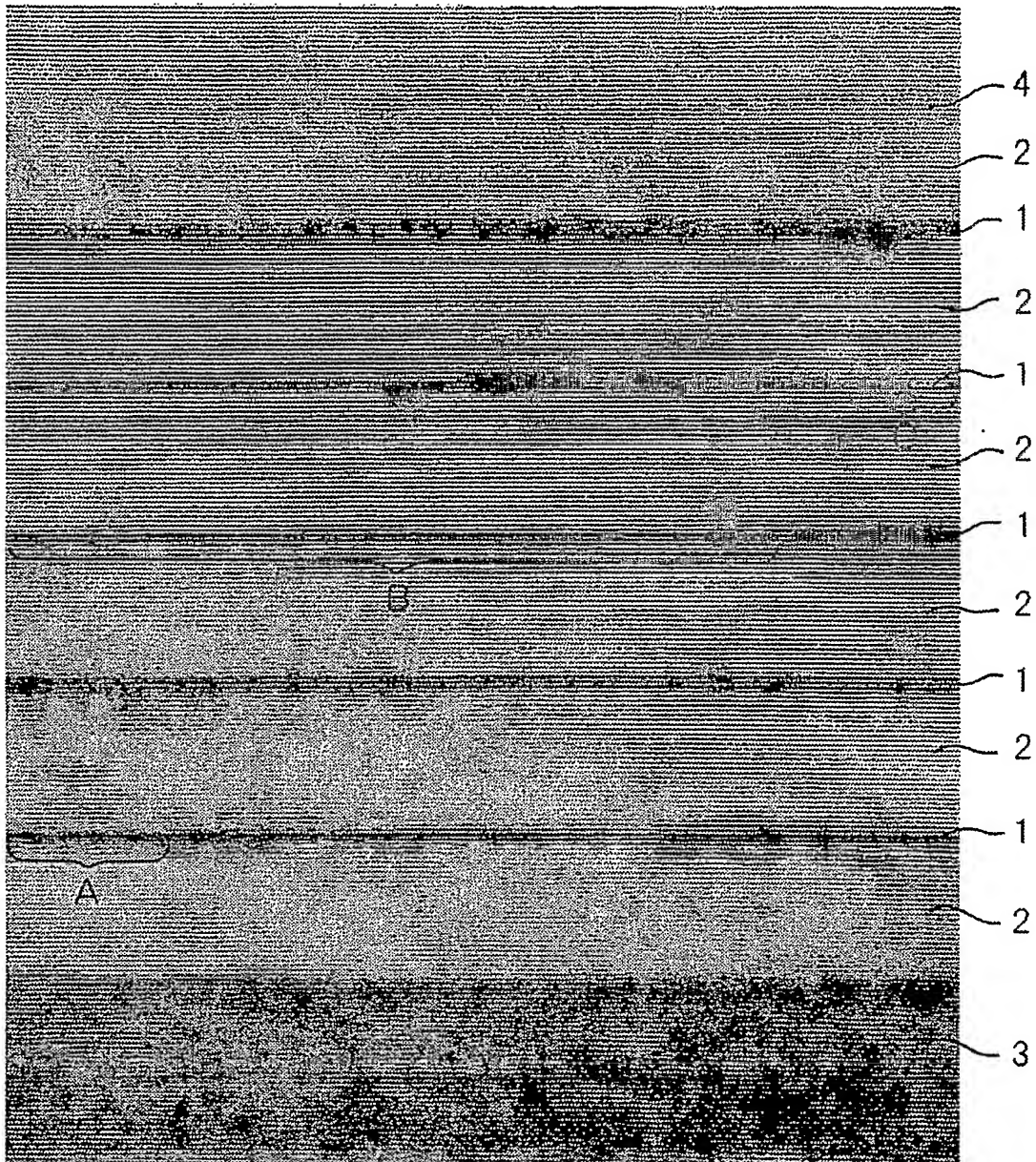
4…pクラッド層

【書類名】

図面

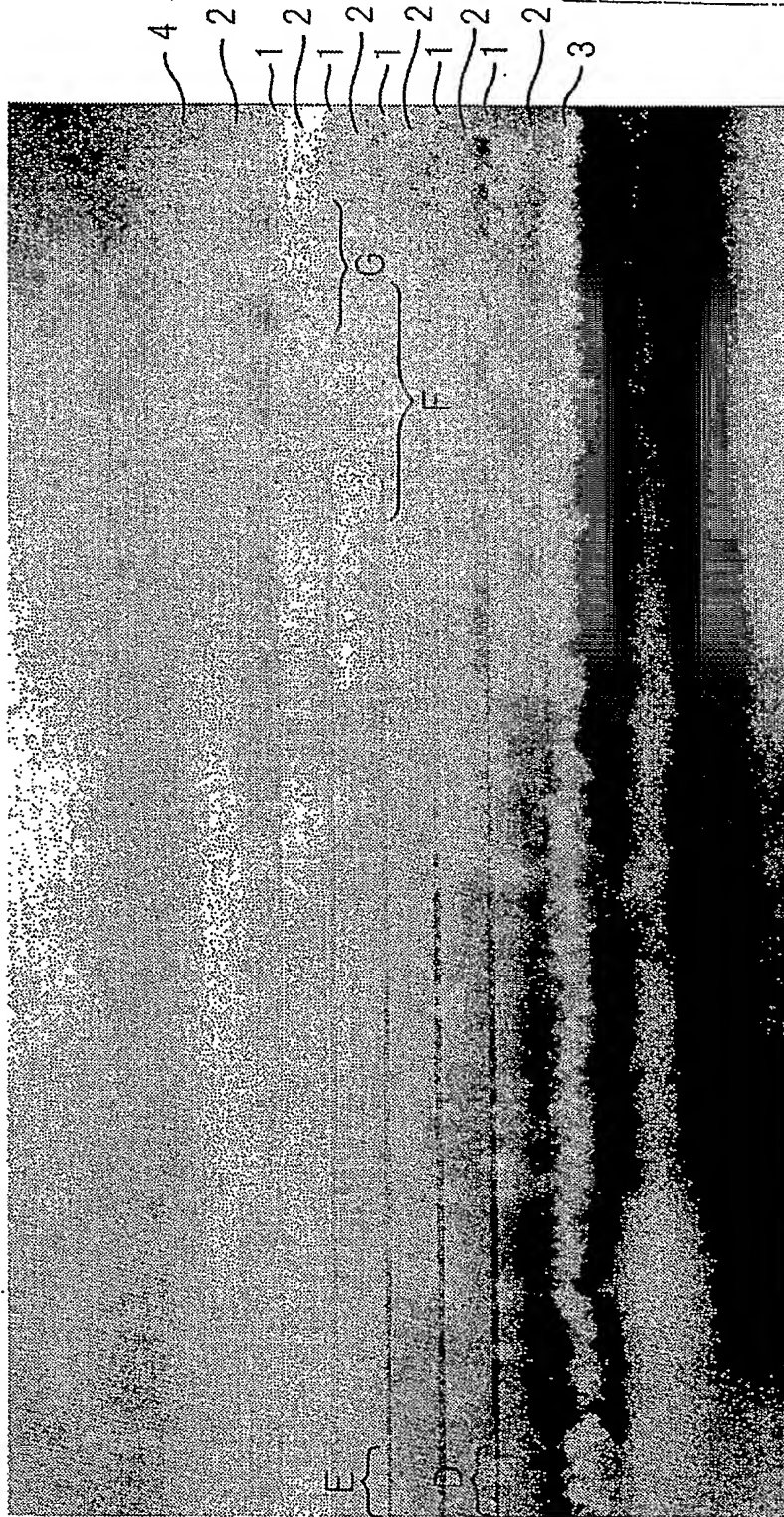
【図 1】

図 1



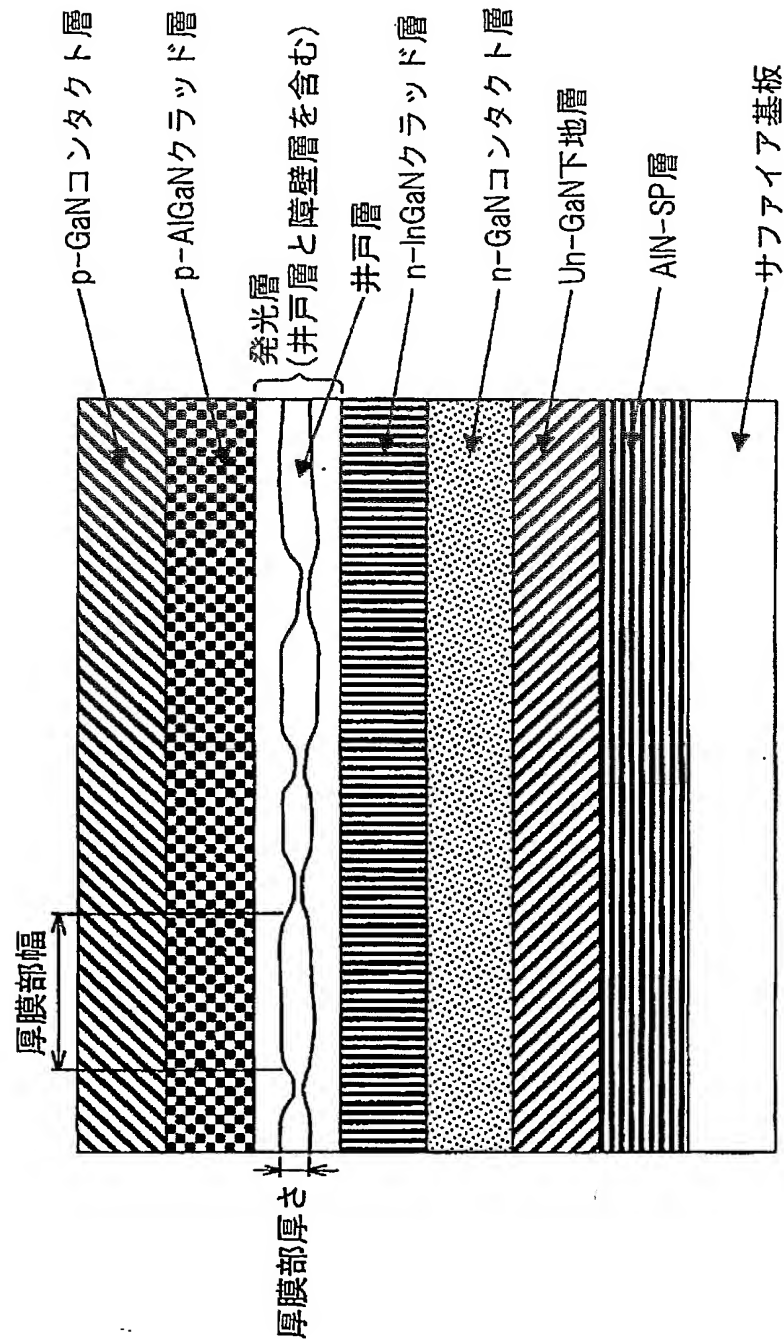
【図2】

図 2



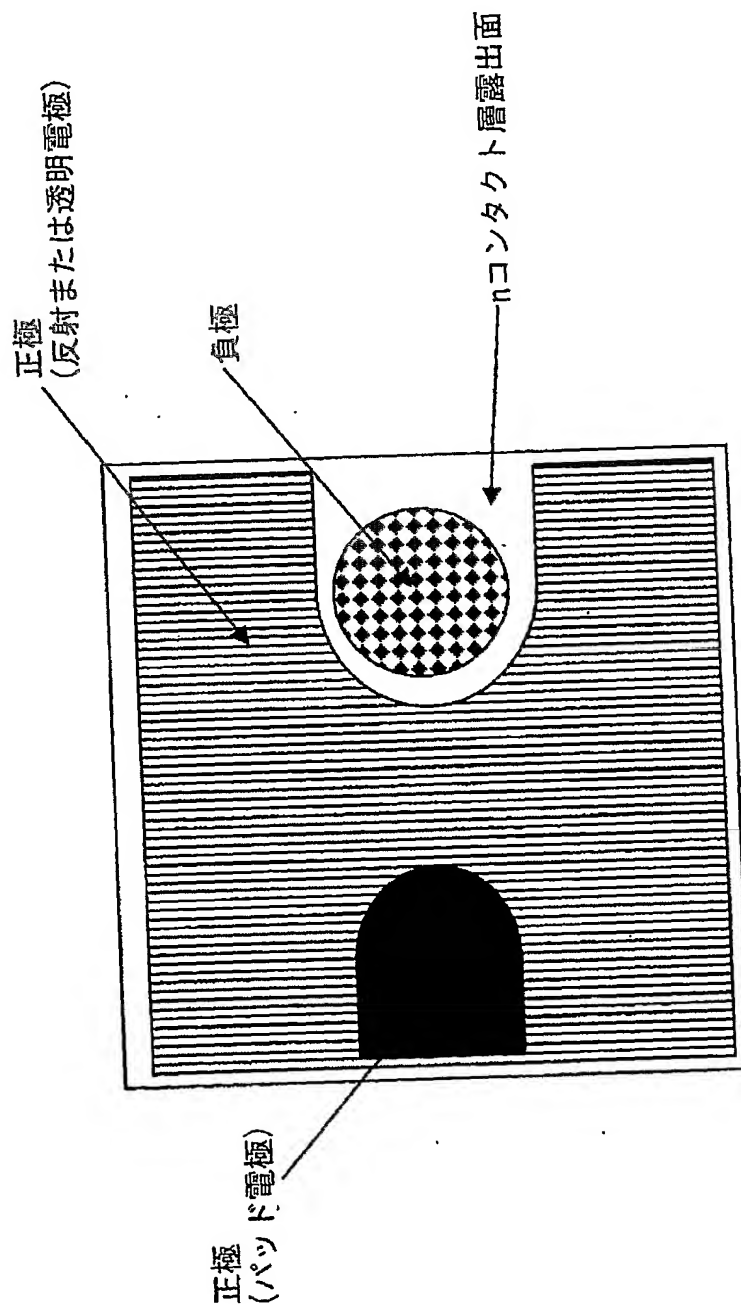
【図3】

図3



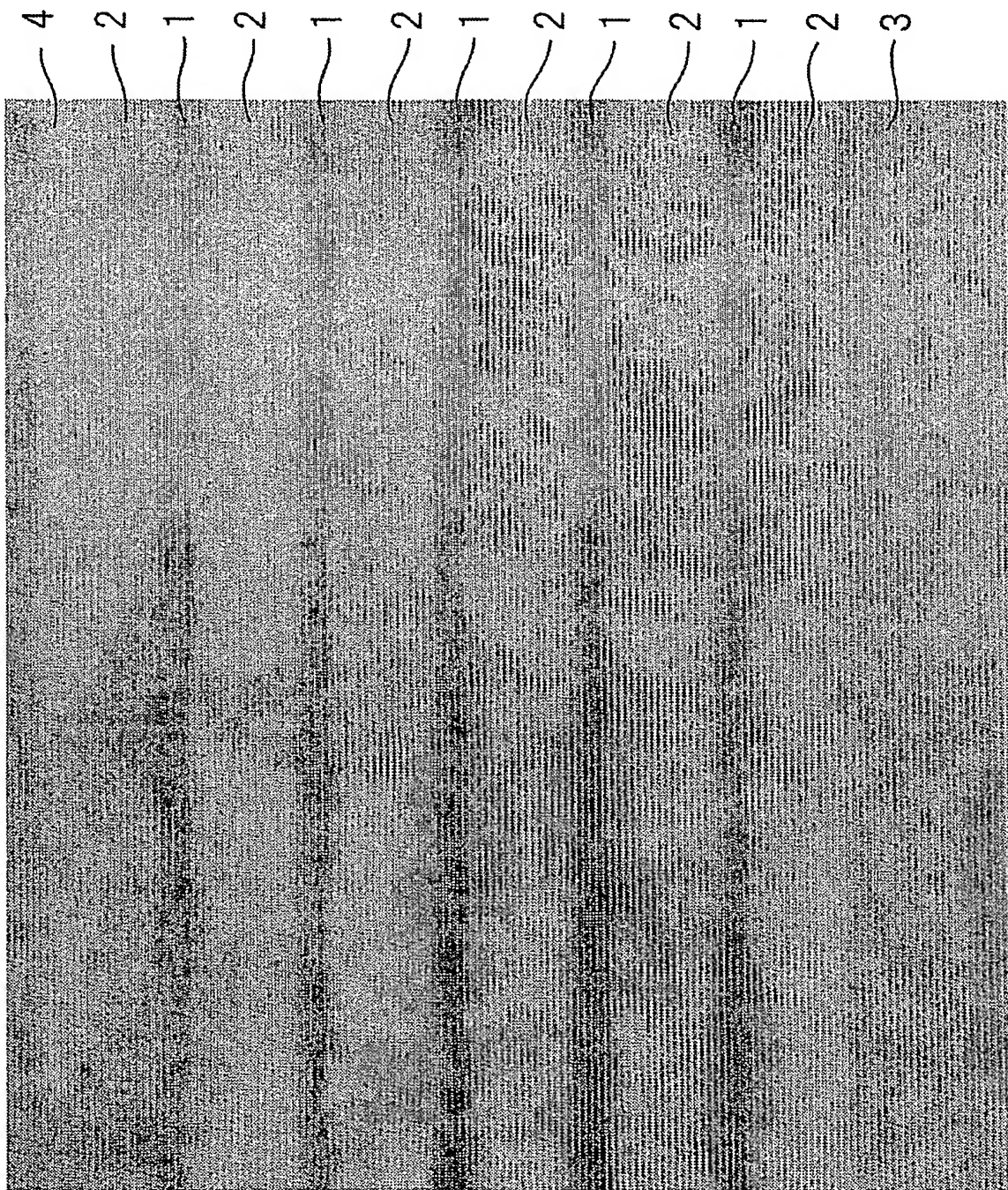
【図4】

図4



【図5】

図 5



【図 6】

図 6

